

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-160833

(43)Date of publication of application : 20.06.1990

(51)Int.CI. C08G 75/02

(21)Application number : 63-315553 (71)Applicant : TORAY PHILIPS PETOROORIAMU KK

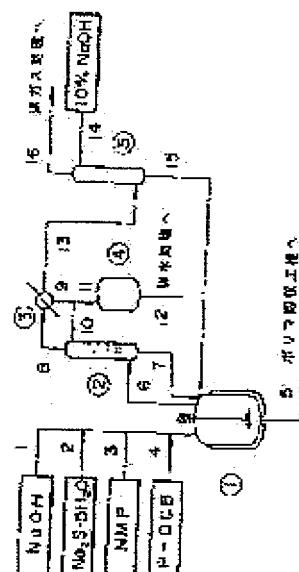
(22)Date of filing : 14.12.1988 (72)Inventor : ASAKURA TOSHIYUKI NARUSE YOJI

(54) PRODUCTION OF POLYARYLENE SULFIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain inexpensively a polyarylene sulfide of stable property values by recovering H₂S gas escaping in the step of dehydrating an alkali metal sulfide and/or hydrosulfide and recycling the recovered H₂S gas to the step of dehydration and/or polymerization.

CONSTITUTION: An aqueous sodium hydroxide solution, sodium sulfide and N-methylpyrrolidone(NMP) are fed to a dehydration/polymerization tank 1 and heated to remove water contained in the starting material by azeotropic distillation and the formed vapor is rectified in a dehydration rectifier 2 and condensed in a condenser 3, while the waste gas containing hydrogen sulfide gas from the condenser is sent to an absorption tower 5 to be absorbed by an aqueous sodium hydroxide. p-Dichlorobenzene is fed to the reaction tank and polycondensed to produce a polyarylene sulfide. The recovered hydrogen sulfide gas is recycled to the next step of dehydration and/or polymerization.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-160833

⑬ Int. Cl. 5
C 08 G 75/02識別記号 NTX
府内整理番号 8830-4 J

⑭ 公開 平成2年(1990)6月20日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑮ 発明の名称 ポリアリーレンスルフイドの製造方法

⑯ 特願 昭63-315553
⑰ 出願 昭63(1988)12月14日

⑮ 発明者 朝倉 敏之 愛知県東海市新宝町31番地9 東レ・フイリップスベトローリアム株式会社内

⑮ 発明者 成瀬 洋二 愛知県東海市新宝町31番地9 東レ・フイリップスベトローリアム株式会社内

⑮ 出願人 東レ・フイリップスベトローリアム株式会社 東京都千代田区麹町4丁目5番21号

⑮ 代理人 弁理士 浅村皓 外2名

明細書

1. 発明の名称

ポリアリーレンスルフイドの製造方法

2. 特許請求の範囲

ポリアリーレンスルフイドの製造に当り、アルカリ金属スルフイドおよび／または、水酸化アルカリ金属の脱水工程中に発散する硫化水素ガスを、アルカリ金属水酸化物の水溶液により吸収し、脱水工程および／または、重合工程にリサイクルして再使用することを特徴とするポリアリーレンスルフイドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、ポリアリーレンスルフイド製造工程での副生硫化水素ガスを、回収すると同時に、製品ポリマーの分子量等の特性値を安定させるポリアリーレンスルフイドの製造方法に関するものである。

【従来の技術】

ポリアリーレンスルフイドは、ハロゲン化芳香

族（一般的にはジハロゲン化物であるが、一部1または3以上のハロゲン化物を添加することもある）とアルカリ金属スルフイド等を、極性溶媒および少量の水の存在下、200～300℃の高温高圧条件下で、重縮合反応を行なうことにより製造される。

この重縮合反応の前段階として、アルカリ金属スルフイドおよび／または水酸化アルカリ金属の、水溶液および／または結晶水を含む固体から水分を除去する脱水工程が必要である。

この脱水工程は、一般的には、n-メチルピロリドン等の極性溶媒の存在下で操作され、その溶媒とのコンプレックスを生成する。

従来技術のプロセスの一例を第2図に示す。

この例は、S源として硫化ソーダ(Na_2S)を、ハロゲン化芳香族としてパラジクロルベンゼン(P-DCB)を使用して、ポリフェニレンサルフアイド(PPS)を製造する過程の脱水／重合工程を示したものであり、脱水～重合工程での極性溶媒としてn-メチルピロリドン(NMP)

を使用したものである。

①は脱水／重合反応槽、②は脱水精留塔、③はコンデンサ、④は溜出水受槽である。

苛性ソーダは1から、硫酸ソーダ5水塩は2から、NMPは3から、それぞれ厳密にバッチ的に計量されて反応槽に供給された後、搅拌下で加熱されて水／NMPペーパ6を発生する。水主成分の脱水精留塔塔頂ペーパ8はコンデンサで凝縮され、凝縮液9は還溜液10と溜出液11に分配され、NMP分の多い脱水精留塔缶出液7は、脱水反応に還溜される。排ガス13は、排ガス処理工程に、廃液12は排水処理工程に送られる。

脱水工程はバッチ的に操作され、脱水精留塔内温度等から、水分が実質的に無くなつたことを確認した後、コンプレッサは重合反応に使用される。

【本発明が解決しようとする四題点】

上記脱水工程に於いては、脱水処理中に一部硫酸水素が飛散しロスする。この飛散現象は次の点で問題となる。

ツチの脱水工程および／または、重合工程にリサイクルして再使用することにより、上記の四題点全てを解決すると同時に、安価なポリアリーレンスルフィドの製造方法を提供するものである。

本発明の一例を第1図を用いて説明する。

機器①～④、および、ライン1～12は、前記第1図と同じである。⑤は、硫酸水素吸収塔であり、厳密に濃度および、量を測定され14から供給された苛性ソーダによって、硫酸水素を含むコンデンサ排ガス中から硫酸水素を吸収し水硫酸ソーダとなし、次バッチの脱水工程にリサイクルを使用する。排ガス16中の硫酸水素は少なく、排ガス処理工程の負荷を激減でき、有効S分の回収もできる。また、原料ロット変更や、脱水条件の変更により、硫酸水素回収率が変化した場合、次バッチからはその誤差が相殺され特性値が安定する。

硫酸水素吸収塔の型式は、アルカリ金属水酸化物の水溶液に対する硫酸水素の吸収速度が速いため、循環ポンプ付き充填塔型等一般的なものでなく、液張り込み／バブリング型のものでも十分で

1) 有効S分のロス

2) 硫酸水素ガスの発生による環境問題

3) 後続する重合工程に於ける有効S分／ハロゲン化芳香族モル比、アルカリ金属過剰率等の変動要因となり、従つて製品ポリマーの分子量等各種特性値の変動要因となること

一般的に、ポリアリーレンスルフィド製造工程での原料のモル比の精度は、0.2%以下の誤差とする必要のある厳しいものである。

特に、生産速度の変更、原料特にS系原料のロット切替、品種切替等により脱水工程の初期組成、加熱速度等の条件変更があつた後は、硫酸水素回収率が変化し、従つてより一層目標条件との誤差が大きくなることが、安定操業上の問題であつた。

また、排ガス中の硫酸水素は有害な物質であり、アルカリ水溶液等で吸収した後、活性汚泥処理等で無害化する必要がある。

【四題点を解決するための手段およびその作用】

本発明では、脱水工程での副生硫酸水素を、アルカリ金属水酸化物の水溶液により吸収し、次バ

ある。

【実施例】

以下に従来技術のプロセスと本発明の改良点を具体的に説明するために、前者を比較例1及び2、後者を実施例1及び2として例示する。

比較例1

硫酸ソーダ5水塩16.8、14摩(Na₂S 1摩モル)、48%苛性ソーダ水溶液1.67kg(NaOH 0.02摩モル)とルーメチルビロリドン、19.8、2.6kg(2摩モル)を、第1図に示すプロセスに於ける搅拌器付き反応槽に供給した後、搅拌しながら加熱し、発生するペーパは、理論段数5段の精留塔で還溜比1の条件下で処理した。コンデンサ排ガスは、10%苛性ソーダ水溶液、2.2kg(NaOH 0.055摩モル)を、液深800mmで張込んだ硫酸水素吸収塔に導入して吸収した。3時間後、精留塔の塔頂濃度が上昇し、脱水処理が終了したことを確認した後、この吸収液を分析したところ、初期に仕込んだ苛性ソーダの65モル%が硫酸ソーダとなつてあり、

(3)

脱水反応仕込み硫酸ソーダの1.8モル%が、硫酸水素として飛散していることが分つた。

反応槽に、n-メチルピロリドン128.87kg(1.3kgモル)を追加供給した後、更にバラジクロルベンゼン147.01kg(1kgモル)を供給して昇温し、260°Cで5時間の反応をした後、底部抜き出しラインを介して常圧下に吐出した。

得られた粗ポリマのサンプルを、多量の水で洗浄し乾燥した後に、ER(エクストルーディングシート: 温度315.6°C、荷重345g、オリフィス0.0825口径・1.25吋長)を測定したところ30g/10分であつた。

比較例2

比較例1と同様の設備、手順、仕込み量でテストを行なうに譲り、脱水加熱速度を遅くして、6時間で脱水を完結した。

この場合、硫酸水素吸収液を分析したところ初期に仕込んだ苛性ソーダの76モル%が硫酸ソーダとなつてあり、脱水槽仕込み硫酸ソーダの

ソーダの1.84モル%が、硫酸水素として飛散していることが分つた。

反応槽に、n-メチルピロリドン128.87kg(1.3kgモル)を追加供給した後、更に、バラジクロルベンゼン147.01kg(1kgモル)を供給した後昇温し、以下の重合工程の手順、条件は比較例1と同様とした。

得られたポリマのERを測定したところ、29g/10分であつた。

実施例2

硫酸ソーダ回収液を、実施例1での回収液の全量を使用し、その他の脱水/重合条件は実施例1と同様として繰り返しテストを実施した。

硫酸ソーダ回収液での苛性ソーダ転化率は、6.6%、ポリマのERは、29g/10分であつた。

実施例3

比較例2に続き、硫酸ソーダ回収液を、比較例2での回収液の全量を使用、脱水速度は比較実施例2と同様とし、その他の脱水/重合条件は実施例2と同様としてテストを実施した。硫酸ソーダ

2. 1モル%が硫酸水素として飛散していることが分つた。

統いて、比較例1と同様の手順、仕込み量で重合テストを行なつた。この場合のポリマのERは、38g/10分であつた。

実施例1

比較例1に統いて、比較例1で回収された硫酸ソーダ/苛性ソーダ水溶液を使用して、次のテストを実施した。

硫酸ソーダ5水垢、165.12kg(0.982kgモル)、比較例1での回収硫酸ソーダ/苛性ソーダ水溶液の全量(NaOH 0.019kgモル、Na₂S 0.018kgモル)と、n-メチルピロリドン、198.26kg(2kgモル)を、第1図に示すプロセスに於ける攪拌機付き反応槽に供給した。以下の脱水工程の手順、条件は、比較実施例1と同様とした。

脱水処理が終了後の硫酸水素吸収液を分析したところ、初期に仕込んだ苛性ソーダの6.7モル%が硫酸ソーダとなつてあり、脱水反応仕込み硫酸

回収液での苛性ソーダ転化率は、7.7%、ポリマのERは、30g/10分であつた。

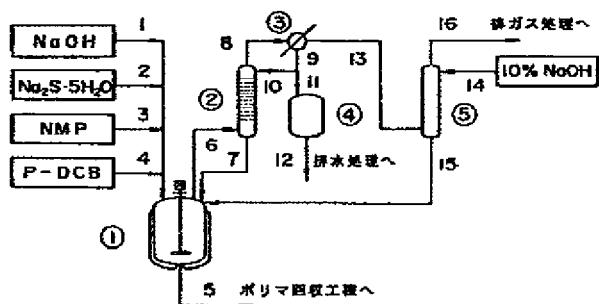
4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明による改良プロセスの一例として第2図に示した従来技術のプロセスに、本発明の硫酸水素回収リサイクル工程を付加したフローチャートを示したものである。

第2図は、従来技術によるプロセスの一例として、硫酸ソーダ(Na₂S)とバラジクロルベンゼン(DCB)とをn-メチルピロリドン(NMP)液媒下で反応させポリフェニレンサルファイド(PPS)を製造するフローチャートを示したものである。

代理人 森 村 雄

第 1 図 (本発明のプロセス)



第 2 図 (従来のプロセス)

